

Univerzita Karlova v Praze

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Geologie

Studijní obor: Geologie



Filip Podolský

Emise Hg z antropogenních zdrojů

Mercury emissions from anthropogenic sources

Bakalářská práce

Vedoucí závěrečné práce: Doc. RNDr. Vojtěch Ettler, Ph.D

Praha, 2012

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracoval samostatně, a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce, ani její podstatná část, nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 24.05.2012

Podpis:

Poděkování

Tímto bych chtěl poděkovat vedoucímu bakalářské práce doc. RNDr. Vojtěchu Ettlerovi, Ph.D, který mi byl i přes jeho obrovské časové vytížení ochoten poskytnout konzultace, a předat cenné rady při tvorbě této bakalářské práce. Velký dík patří také mé rodině a přátelům, kteří mě podpořili při psaní bakalářské práce.

OBSAH:

1. ÚVOD.....	1
2. RTUŤ JAKO GLOBÁLNÍ POLUTANT.....	1
3. CHEMICKÉ VLATNOSTI RTUTI.....	2
3.1 Biodostupnost.....	3
3.2 Toxicita.....	3
3.3 Příklady otravy rtutí	4
3.4 Těžba rtuti.....	5
3.5 Použití rtuti.....	5
4. GEOCHEMICKÝ CYKLUS RTUTI.....	5
4.1. Atmosférické procesy.....	6
4.2 Procesy v hydrosféře.....	6
4.2.1 Oxidická prostředí.....	7
4.2.2 Anoxická prostředí.....	7
5. PŘÍROZENÉ ZDROJE EMISÍ RTUTI.....	8
5.1 Ložiska rtuti.....	9
5.2 Emise rtuti z přírodních prostředí.....	9
6. ANTROPOGENNÍ EMISE RTUTI.....	10
6.1 Spalování fosilních paliv.....	13
6.1.1 Spalování uhlí.....	13
6.1.1.1 Koncentrace a geochemické chování rtuti v uhlí.....	14
6.1.2 Spalování uhlovodíků.....	15
6.1.2.1 Ropa.....	15
6.1.2.2 Zemní plyn.....	17
6.2 Metalurgie barevných kovů a železa.....	18
6.3 Cementárny.....	18
6.4 Výroba alkalických chloridů.....	18
6.5 Domorodá těžba zlata.....	18
6.6 Výroba rtuti.....	19
6.7 Spalování odpadu.....	20
6.8 Požáry uhelných slojí.....	21
6.9 Výroba vinylchloridu.....	21
7. ZÁVĚR.....	22
8. POUŽITÁ LITERATURA.....	23

Seznam obrázků:

Obr. 1: Záznam depozice rtuti v ledovcovém jádru z ledovce Upper Fremont	1
Obr. 2: Faktor obohacení pro depozici rtuti oproti předindustriální éře	2
Obr. 3: Model globálního cyklu rtuti na souši v tunách	6
Obr. 4: Cyklus rtuti ve vodním prostředí	8
Obr. 5: Koncentrace Hg^0 (indikující ložiska rtuti) v atmosféře (2005), model GLEMOS	8
Obr. 6: Globální emise rtuti z přírodních zdrojů [tun za rok]	10
Obr. 7: Globální emise rtuti z antropogenních zdrojů [tun za rok]	10
Obr. 8: Deset států s největším podílem emisí rtuti v roce 2005 [v tunách]	11
Obr. 9: Prostorové rozdělení globálních antropogenních emisí rtuti v roce 2000	12
Obr. 10: Klarková koncentrace rtuti v uhlí [$mg\ kg^{-1}$]	15
Obr. 11: Asfaltén rtuti	16
Obr. 12: Průměrná koncentrace rtuti v ropě různého původu [$\mu g\ kg^{-1}$]	17
Obr. 13: Dvouvědrová kolona (vlevo) a plechová kolona (vpravo)	19
Obr. 14: Primární světová produkce rtuti	20
Obr. 15: Rozložení známých požárů uhelných slojí ve světě	21

Seznam tabulek:

Tabulka 1: Zastoupení izotopů Hg	3
Tabulka 2: Emisní faktory rtuti použité pro výpočet emisí	11
Tabulka 3: Rozsah koncentrací rtuti v uhlí z různých oblastí	14
Tabulka 4: Obsah rtuti v surovém zemním plynu	17

Seznam použitých zkratk:

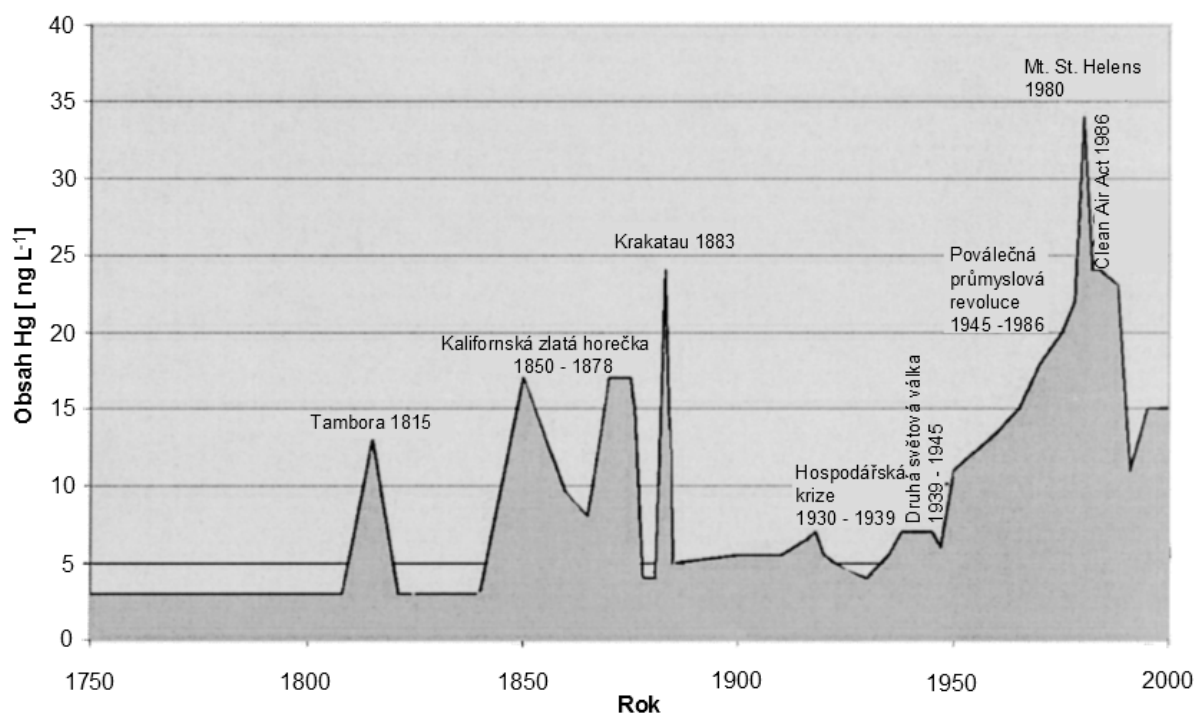
ASM	Artisanal Mining (domorodá těžba zlata)
ESP	Electrostatic Precipitators (elektrostatické odlučovače)
FF	Fabric Filters (textilní filtry)
FGD	Flue Gas Desulfurization (odsiřovací zařízení)
GAe	Globální Antropogenní emise rtuti
HSAB	Hard and Soft Acid and Bases (teorie silných/slabých kyselin/ zásad)
JAR	Jihoafrická Republika
MeHg	Methylrtuť
Mt	Milionů tun
PVC	Poly vinyl chlorid
SRB	Sulfate Reducing Bacteria (sulfát-redukující bakterie)
TKO	Tuhý komunální odpad
VCM	Vinylchlorid monomer

1. ÚVOD

Rtuť (Hg) se v životním prostředí mobilizuje dvěma cestami – přírodní a antropogenní a díky svým chemickým vlastnostem se rozšířila do všech zemských sfér. Lidstvo do koloběhu rtuti na planetě Zemi zasahuje hlavně spalováním fosilních paliv, domorodou těžbou zlata a hutněním kovů. Cílem této bakalářské práce je formou rešerše srovnat, jaké jsou přirozené toky rtuti v životním prostředí a jakou měrou do nich zasahuje lidská činnost. V návaznosti na to jsou diskutována odvětví lidské činnosti s nejvyššími známými emisemi rtuti a technologické možnosti snižování těchto emisí.

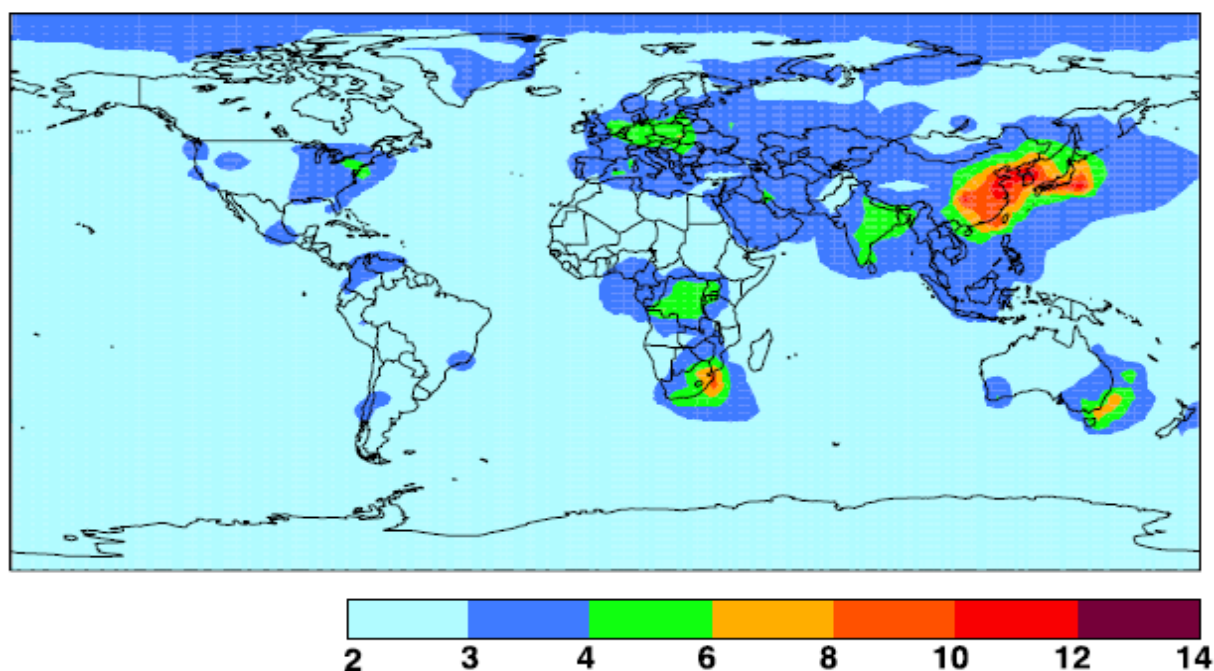
2. RTUŤ JAKO GLOBÁLNÍ POLUTANT

Rtuť je považována za globální polutant díky jejímu potenciálu pro dálkový přenos v atmosféře a ukládání v ekosystémech vzdálených od jejích zdrojů – antropogenních nebo přírodních (Gustin a kol., 2000). Rtuť je do atmosféry přirozenými procesy mobilizována z hlubokých rezervoárů zemské kůry díky vulkanické činnosti a geologickým procesům. Přírodní biogeochemický cyklus rtuti zahrnuje atmosférický transport, uložení buď v oceánech nebo na pevnině a revolatilizaci. Tento cyklus trvá přibližně 3 000 let a v jeho závěru je rtuť pevně vázána v sedimentech mořského dna. Antropogenní činnost změnila tento geochemický cyklus spalováním uhlí, těžbou surovin, průmyslovou činností a přenesla tak velké množství rtuti ze stabilních rezervoárů do atmosféry. Její koloběh je narušen na mnoho století, možná tisíciletí a není jisté, jaký to může mít dopad na lidstvo (Selin a kol., 2008). Obr. 1 znázorňuje záznam depozice rtuti v ledovcovém vrtném jádru z Wyomingu za období od roku 1920 do roku 1993.



Obr. 1: Záznam depozice rtuti v ledovcovém jádru z ledovce Upper Fremont (Hutchinson a Atwood, 2003).

Množství rtuti v přírodních rezervoárech v předindustriální době není přesně známo, ale odhaduje se, že bylo 3 – 5 krát nižší (Selin a kol., 2008). Fitzgerald a kol. (2008) uvádějí data z málo antropogenně zasažených oblastí Kanady, kde faktor obohacení dosáhl hodnoty $2,3 \pm 0,6 \mu\text{g m}^{-2} \text{rok}^{-1}$ a Skandinávie $2,0 - 2,6 \mu\text{g m}^{-2} \text{rok}^{-1}$. Další údaje přinesla měření v sedmi jezerech na území Minnesoty a Wisconsinu, kdy byl současný průměrný atmosférický tok rtuti stanoven na $12,5 \mu\text{g m}^{-2} \text{rok}^{-1}$ a předindustriální tok na $3,7 \mu\text{g m}^{-2} \text{rok}^{-1}$, což představuje průměrný faktor obohacení 3,4 (Fitzgerald a kol., 1998). Na základě těchto dat byl vytvořen globální mapový model faktoru obohacení (Obr. 2). Oblasti, kde faktor obohacení přesáhl hodnotu 2, jsou ovlivněny lidskou činností. Nejvyšší faktor obohacení byl vypočítán v JV Asii (10), JV Africe (8), JV Austrálii (7) a V Evropě (5) (Selin a kol., 2008).



Obr. 2: Faktor obohacení pro depozici rtuti oproti předindustriální éře (Selin a kol., 2008).

3. CHEMICKÉ VLASTNOSTI RTUTI

Elementární (kovová) rtuť je se svým atomovým číslem 80 zařazena do skupiny IIB přechodných kovů s elektronovou konfigurací $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2$. Rtuť je za teploty 25°C tekutý stříbrolesklý kov. V roztoku s vodou mohou existovat jednovazné ionty $\text{Hg(I)} 5d^{10} 6s^1$ nebo dvouvalné ionty $\text{Hg(II)} 5d^{10} 6s^0$. Hg(I) existuje pouze ve formě Hg_2^{2+} , Hg(II) se chová jako slabá kyselina a vytváří stabilní komplexy s ligandy typu OH^- , Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} , CN^- . V pevné fázi se rtuť v přírodě vyskytuje zejména jako sulfid, příležitostně také jako chlorid či oxid (Lin a Pehkonen, 1999). Charakteristickými fyzikálními vlastnostmi je teplota tání $-38,87^\circ\text{C}$ (teplota varu $356,58^\circ\text{C}$) a vysoký párový tlak za pokojové teploty (0,253 Pa). Rozpustnost elementární rtuti je poměrně nízká ($49,4 \cdot 10^{-6} \text{ g L}^{-1}$ při 20°C). Je to jediný prvek mimo skupinu vzácných plynů, který vytváří monoatomické páry. Za pozornost stojí i vlastnost rozpouštění některých kovů ve rtuti za vzniku tzv. amalgámů, a právě proto je používána k extrakci Au, Ag a dalších kovů z jejich rud. Technologie amalgamace je velmi stará a byla známa již Féniciánům či Kartagincům, kteří se rtutí obchodovali už v době okolo 2700 př.n.l. (Malm, 1998). V přírodě se rtuť vyskytuje téměř výhradně jako červeně zbarvený sulfid zvaný

cinabarit (HgS), jehož největší těžená ložiska se nachází v Mexiku, Kalifornii, Rusku, Španělsku, Itálii a Severní Africe. Elementární rtuť lze z cinabaritu získat pražením surové rudy za teploty 800°C spolu s CaO nebo FeO, které oxidují síru do formy SO₂ nebo FeS, elementární rtuť se vypaří a zkondenzováním jejich par vznikne kovová rtuť (prof. J. Calvert, mysite.du.edu). Rtuť existuje ve třech oxidačních stavech - Hg⁰ (elementární), Hg₂^{II} (Hg^I) (jednomocná), a Hg^{II} (dvoumocná), která je reaktivní plynná (tzv. RGM = reactive gaseous mercury), přičemž je zajímavé, že jednomocný oxidační stav je znám pouze u Hg₂^{II}, nikdy u Hg^I, a krom toho je tento oxidační stav mnohem méně častý než dvoumocný a elementární stav (Hutchinson a Atwood, 2003). V přírodě se vyskytuje sedm stabilních izotopů, které jsou v přírodě poměrně rovnoměrně distribuovány (Tab. 1).

Tabulka 1: Zastoupení stabilních izotopů Hg (Mihaljevič, 1999).

196	198	199	200	201	202	204
0,2%	10,1%	17,0%	23,3%	13,2%	29,6%	6,7%

Vysoká afinita rtuti k síře je vysvětlována teorií HSAB (silných a slabých kyselin a zásad), podle které síra představuje slabou zásadu a rtuť představuje slabou kyselinu. Díky její povaze slabé kyseliny je také považována za formu, která tvoří více kovalentních vazeb s ligandy než s přechodnými kovy. To je důležité také pro tvorbu organických sloučenin se silnou vazbou mezi Hg a C. Nejjednodušším organickým komplexem rtuti je methylrtuť (MeHg⁺), která je vysoce toxická a biologicky velmi těžko odbouratelná (Hutchinson a Atwood, 2003).

3.1 Biodostupnost rtuti

Externí biodostupnost znamená schopnost organismu extrahovat rtuť z životního prostředí, interní biodostupnost je množství rtuti, které je vyměňováno mezi krví a orgány organismů. Vodní organismy nejčastěji přijímají methylrtuť z vodního sloupce, vyšší organismy přijímají rtuť buď dýcháním nebo v kontaminované potravě a biodostupnost se u nich vztahuje k jejich trávicímu traktu, kde je rtuť uvolněna z původní matrice. Pokud se rtuť do organismu dostane, nemusí nutně dojít ke kontaminaci krevního řečiště či kritických orgánů – množství rtuti, které je přeneseno procesem zvaným absorpce. Absorpce je určena vlastností konkrétního orgánu, která je závislá na věku, frekvenci stravování organismu a formě rtuti. Výpary elementární rtuti se snadno vstřebávají plicemi (50 – 100%), zatímco absorpce kapalně elementární rtuti trávicí soustavou je menší než 1 %. Methylrtuť se naopak v trávicí soustavě a plicích absorbuje téměř ze 100 % (Gochfeld, 2003).

3.2 Toxicita rtuti

Rtuť je pro člověka toxická ve všech jejích formách, ale organické sloučeniny jsou oproti anorganickým mnohem toxičtější. Smrtnými se pro člověka mohou stát malé objemy roztoku s obsahem methylrtuti (jednotky kapiček), které se dostanou do kontaktu s kůží. Tato akutní toxicita není způsobena změnou reaktivity rtuti vlastní methylací, ale spíše tím, že biogenní rtuť se velmi dobře váže do většiny vyšších organismů, kde se dále hromadí zejména v játrech. Navíc díky tzv.

enterohepatální recirkulaci (oběh žlučových kyselin z jater, kde jsou vyráběny, dále do žluči, tenkého střeva, kde napomáhají trávení, a jejich transport zpět do jater) je methylrtuť reabsorbována a tak je prakticky vyloučeno, že by mohla být v organismu odbourána. Methylrtuť je také schopná projít hemoencefalitickou bariérou, která odděluje vnitřní prostředí mozku obratlovců od nervového systému v těle a umožňuje pouze omezený transport látek mezi mozkem a krví, a tímto způsobem se akumuluje např. v mozku savců (na rozdíl od akumulace ve svalové hmotě u ryb), a dále ovlivňuje centrální nervovou soustavu (CNS) (Wikipédia, Hutchinson a Atwood, 2003). Jako ukázkový parametr škodlivosti rtuti pro lidský organismus zvolili Axelrad a kol. (2007) hodnotu IQ u dětí na Seychelách a Novém Zélandu. Jejich studie dokázala, že na každé ppm rtuti obsažené ve vlasech dětí se snížila hodnota jejich IQ o 0,18 bodu. Z tohoto důvodu se nedoporučuje dětem a těhotným ženám konzumace ryb z vrcholu potravního řetězce (tuňák, žralok, mečoun) (Axelrad, 2007). Jakmile methylrtuť vstoupí do lidského organismu, okamžitě napadá nervový systém. Chemicky se pravděpodobně jedná o vazbu rtuti na síru obsaženou v organismu. To se u postiženého jedince projevuje nejdříve podrážděností, následující ztrátou citu v končetinách, zhoršením zraku, třesem, ztrátou sluchu a končí smrtí. Přestože je methylrtuť tak silným jedem, otrava se často projeví až po několika měsících (Hutchinson a Atwood, 2003).

3.3 Příklady otravy rtutí

V historii byla uveřejněna řada exemplárních případů, kdy došlo k otravě rtutí. První známá otrava se odehrála v roce 1860, kdy v Londýně na následky otravy zemřela skupina tří vědců, kteří methylrtuť objevili. Tato událost způsobila, že rtuť po celé následující století nikdo nezkoumal (Clarkson a Strain, 2003). Další případ se odehrál v Japonské zátoce Minamata v roce 1956, kde se otrávil přes dva tisíce lidí. Otrava byla způsobena vypouštěním odpadu z výroby acetaldehydu do prostředí mořské zátoky, kde se rtuť akumulovala, methylovala a vstoupila do potravního řetězce. V roce 1998 bylo oficiálně 2262 obyvatel diagnostikováno jako otrávených rtutí, přičemž 1289 jich zemřelo na následky otravy. Podle této události byla oficiálně popsána nemoc z otravy rtutí jako „Minamata disease“ (Hutchinson a Atwood, 2003). Další případy hromadné otravy byly pozorovány v Pákistánu, Iráku a Guatemale. V roce 1971 státní orgány Iráku nakoupily 95 tun obilí napuštěného rtutí proti napadení plísněmi, které bylo určeno výhradně k setbě. Kvůli chudobě se však v některých oblastech začalo potravinářsky zpracovávat. V lednu roku 1972 byly v Iráku každý den hlášeny stovky lidí s příznaky Minamata disease. Když se v únoru 1972 zdálo, že epidemie skončila, bylo evidováno 6 000 hospitalizovaných osob s příznaky akutní otravy a 500 úmrtí přímo způsobených otravou, což řadí tento případ mezi dosud největší známou otravu rtutí na světě (Bakir a kol., 1973). V současné době byla otrava rtutí diagnostikována v Amazonii, kde je velmi rozšířena tzv. domorodá těžba zlata, při níž se dostává velké množství rtuti do povodí řeky Amazonky, kde dochází k její methylaci a vstupu do vyšších organismů. Ačkoliv zatím nejsou hlášena nebo prokázána žádná úmrtí související s otravou rtutí, jsou u obyvatel několika rybářských vesnic naměřeny zvýšené hladiny rtuti (údaje pocházejí z analýzy vlasů) – přes 10 ppm Hg mělo 78 % obyvatel a přes 20 ppm Hg mělo 66 % z celkového počtu obyvatel zkoumaných v této oblasti. U řady z nich již byly pozorovány příznaky Minamata disease (Harada a kol., 2001).

3.6 Těžba rtuti

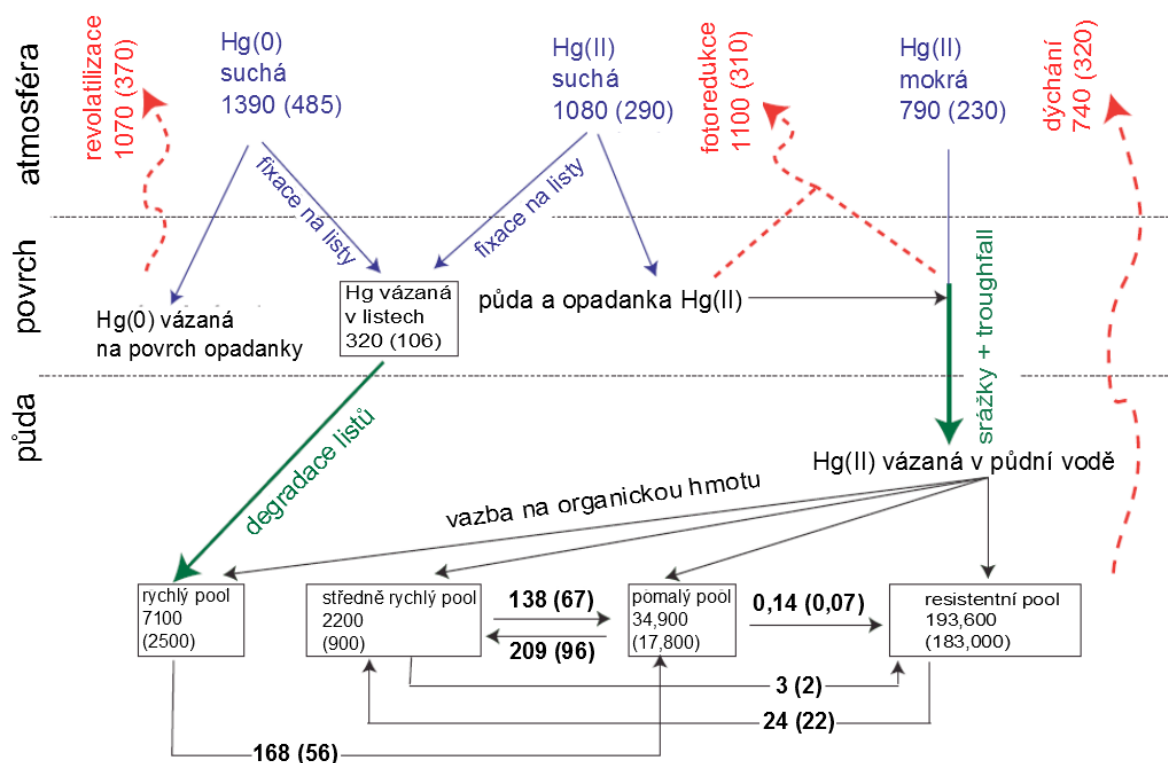
Za posledních pět století byl na celém světě z rud obsahujících rtuť vyextrahován přibližně jeden milión tun rtuti, z čehož jedna polovina byla vyprodukována do roku 1925. Ve španělském Almandénu bylo mezi roky 1995 - 1996 vyprodukováno 1024 t rtuti, ale v důsledku snížení poptávky byla produkce snížena na 400 t mezi roky 1997 - 2000. Ve finském Outokumpu je rtuť získávána jako vedlejší produkt při těžbě a výrobě polymetalických rud. Roční produkce činila 90 t mezi roky 1994 - 2000. V současnosti jsou největší doly na rtuť otevřeny v Kyrgyzstánu (Khaydarkan, roční produkce 600 t v letech 1996 - 1999). Zbytek bývalého Sovětského svazu vyprodukoval pouze 105 t rtuti (Rusko 50 t, Tádžikistán 35 t, Ukrajina 20 t). Nepřesné údaje jsou uváděny z Alžírsko (roční produkce mezi 224 - 574 t v letech 1990 - 1998) a Číny (roční produkce mezi 225 - 835 t v letech 1990 - 1998) (Hylander a Meili, 2003).

3.7 Použití rtuti

Spotřeba rtuti výrazně stoupla až ve dvacátém století, kdy se její užití rozšířilo do více průmyslových odvětví (do té doby pouze výroba zlata a stříbra). Největší podíl má výroba chloru a hydroxidu sodného, kde se rtuť využívá při elektrolýze. V roce 1996 činila spotřeba 1344 t, což bylo 40 % světové produkce rtuti. Další využití najde rtuť v teploměrech, měřicích zařízeních, spínačích, bateriích, zářivkách, fungicidech, ve stomatologii, a při pokovování zlatem. Fulminát rtuťnatý ($\text{Hg}(\text{ONC})_2$) se například využívá při výrobě rozbušek (Hylander a Meili, 2003).

4. GEOCHEMICKÝ CYKLUS RTUTI

Podle odhadů se v atmosféře vyskytuje 6 000 až 10 800 tun rtuti (Obr. 3). Většina rtuti, která vstupuje do atmosféry, se vyskytuje ve formě Hg^0 , určité množství je však také přítomno v atmosférických kapičkách vody ve formě Hg^{II} . Podle dostupných údajů se odhaduje, že Hg^0 může v atmosféře setrvat přibližně jeden rok. Během této doby může být deponována na obrovské vzdálenosti, čímž se zvyšují její koncentrace i v oblastech daleko od jejího zdroje. Proto je nazývána globálním polutantem. Chemismus rtuti v atmosféře je řízen řadou reakcí v plynné a nebo vodné fázi, které dodnes nejsou plně pochopeny (Hutchinson a Atwood, 2003).



Obr. 3: Model globálního cyklu rtuti na souši v tunách, v závorkách předindustriální hodnoty (Smith-Downey a kol., 2010).

4.1 Atmosférické procesy

V kapičkách vody může být přes den Hg^0 oxidována ozonem (O_3) nebo reaktivními chloridy ($\text{HOCl} / \text{OCl}^-$) v aerosolu mořských vln, v malé míře i hydroxylovými radikály vzniklými z peroxidu vodíku (H_2O_2). V noci je rtuť oxidována dusičnými radikály. S vyšší intenzitou slunečního záření roste i množství oxidované rtuti v plynné fázi, ale dosud nejsou známy mechanismy této závislosti. Naopak k redukci z Hg^{II} na Hg^0 dochází působením oxidů síry, které se v atmosféře vyskytují jako znečišťující prvek. Pokud jich je nedostatek, proběhne redukce reakcí s radikály peroxidu vodíku (H_2O_2). V současné době se předpokládá, že k celkové oxidaci dochází rychleji než k redukci, protože rtuť má tendenci se na povrchu Země deponovat spíše ve formě Hg^{II} (Hutchinson, 2003).

4.2 Procesy v hydrosféře

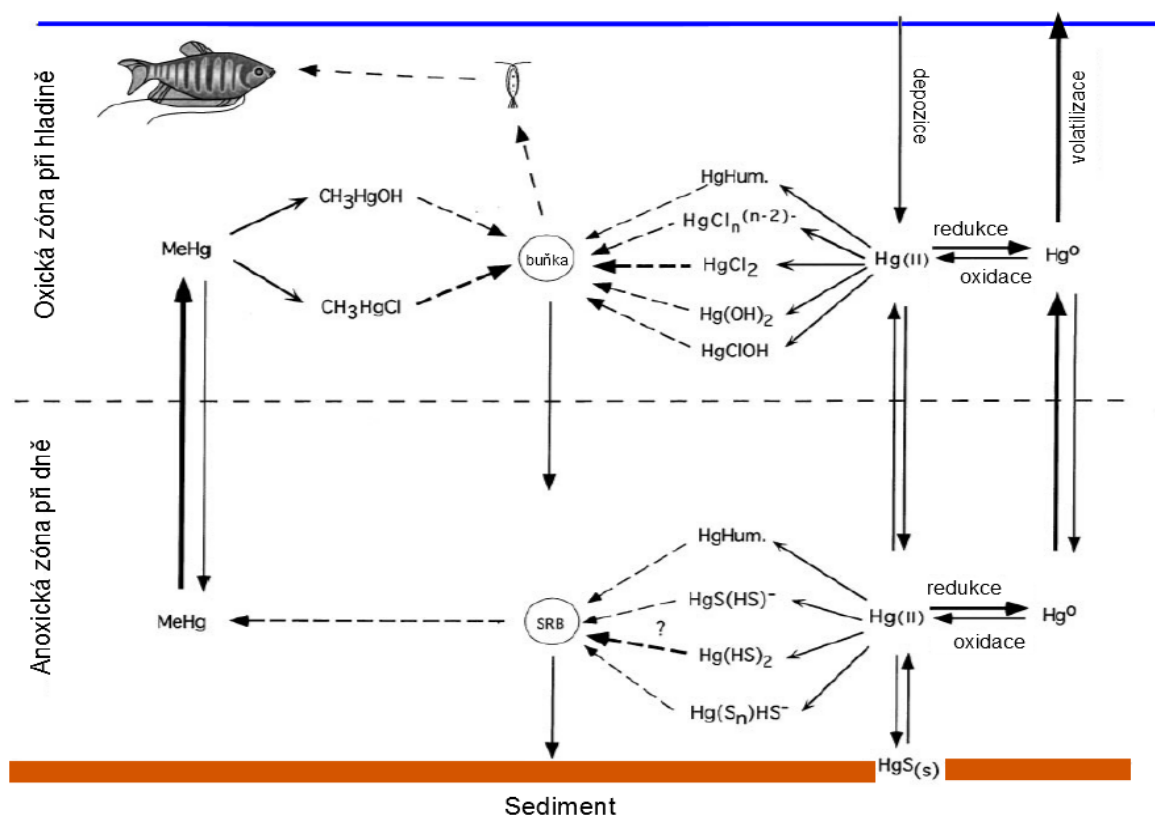
Geochemické chování rtuti ve vodním prostředí je taktéž důležitou oblastí výzkumu, protože právě v těchto ekosystémech se rtuť intenzivně váže na organickou hmotu. Specie rtuti ve vodním prostředí je ze všeho nejvíce závislá na hloubce, která ovlivňuje to, zda je prostředí oxidické či anoxické. V obou prostředích je rtuť nerovnoměrně rozdělena mezi formu rozpuštěnou a formu vázanou na částice (Obr. 4).

4.2.1 Oxidická prostředí

V oxidickém prostředí jsou rozpuštěné specíe zastoupeny elementární rtutí, metylrtutí a převažující dvojmocnou rtutí, která se nemůže vyskytovat ve formě volných iontů, ale vyskytuje se ve vazbě s ligandem, jehož obecný vzorec je $\text{Hg}(\text{X})_n^{2-n}$, kde X je nejčastěji skupina OH^- nebo Cl^- , a n nabývá hodnot 1 - 4. Vyskytují se také sulfidy Hg, ale ty jsou zastoupeny zejména v hlubokých anoxických vodách a sedimentech. V přírodních prostředích s vysokým obsahem rozpuštěné organické hmoty se může navázat až 95% Hg^{II} na huminové sloučeniny (huminové kyseliny a fulvokyseliny). Ve vodách s vysokým obsahem rtuti se Hg^{II} může redukovat zpět na Hg^0 buď fotoredukci nebo činností sulfát-redukujících bakterií (SRB). Tento způsob redukce je využíván sanacemi vodních prostředí znečištěných rtutí. SRB (např. *Desulfovibrio desulfiricans*) obsahují sadu genů známých pod názvem "mer operon". Tyto geny řídí produkci enzymu zvaného merA, který převádí dvouvalentní rtuť na elementární, která je následně vylučována v plynném stavu (Hutchinson a Atwood, 2003). Pro redukci methylrtuti produkují tyto bakterie enzym zvaný merB, který katalyzuje její hydrolýzu: $\text{CH}_3\text{-Hg}^+ + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + \text{Hg}^{2+}$ (Morel a kol., 1998).

4.2.2 Anoxická prostředí

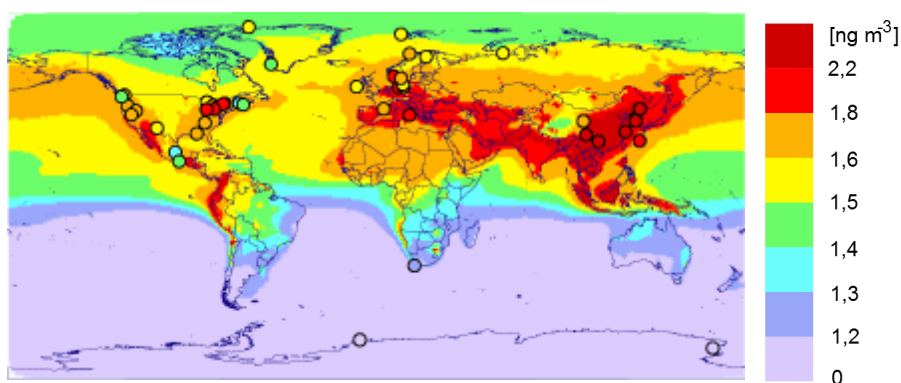
V hlubokých anoxických vodách je geochemický cyklus rtuti poněkud odlišný. Prakticky veškerá rtuť je zde vázána na komplexy typu $\text{HgS}_2\text{H}_m^{m-2}$ nebo na cinabarit (HgS). Přestože je cinabarit sám o sobě relativně nerozpustný, může být převeden na jiné rozpustnější formy sulfidů, čímž jsou vysvětleny vysoké koncentrace rozpuštěné rtuti ve vodách v blízkosti akumulací cinabaritu. Ačkoli je popsána abiotická cesta snížení koncentrace rtuti vazbou na huminové kyseliny, současný výzkum se zaměřuje na proces methylace rtuti. Z hlediska procesu methylace je důležitá zejména znalost procesů určujících absorpci Hg bakteriemi a následnou okamžitou methylaci. Díky analogii s rozpustností HgCl_2 v lipidech se řada odborníků domnívá, že $\text{Hg}(\text{SH})_2$ a polysulfidické sloučeniny rtuti mohou být absorbovány buněčnými stěnami jednobuněčných organismů. Základní komplex s obsahem methylrtuti v anoxických vodách je CH_3HgS^- , a díky jeho rozpustnosti v lipidových membránách může být včleňován do jednobuněčných organismů, což znamená začlenění do potravního řetězce. Téměř žádné vyšší organismy methylrtuť nevyklučují, a tak dochází k její akumulaci v potravním řetězci a možnému vzniku biologického rizika pro biotu (Hutchinson a Atwood, 2003). Dalšími známými sloučeninami organické rtuti je nereaktivní dimethylrtuť (CH_3HgCH_3), methylrtuť (MeHg) tvořící v oxidickém prostředí komplexy s chloridy (CH_3HgCl) a hydroxidy (CH_3HgOH) a také ethylrtuť ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}$) (Morel a kol., 1998).



Obr. 4: Cyklus rtuti ve vodním prostředí (Morel a kol., 1998).

5. PŘÍROZENÉ ZDROJE EMISÍ RTUTI

Oblasti, které jsou přirozenými procesy obohaceny rtutí jsou vázány na oblasti aktivní deskové tektoniky, recentní vulkanismus, mineralizace kovů a na oblast s vysokým tepelným tokem. Světové mineralizace rtuti jsou situovány do třech širokých pásů (Obr. 5). První pás se táhne podél celého západního pobřeží Jižní, Střední a Severní Ameriky až na Aljašku, kde se odklání dále na západ do Severovýchodní Asie a rozděluje se o severní část Japonska, přičemž jedna větev pokračuje po ostrovních obloucích Japonska, Filipín, Indonésie, Nového Zélandu a Východní Austrálie a druhá větev se táhne přes Himálaj, pás Alpid a končí ve Španělsku (Gustin a kol., 2000). Nedávné práce uvažují o ukládání hydrotermální Hg na mořském dně, v blízkosti středo-oceánského hřbetu, což může být významný zdroj Hg v oceánech (Stoffers, 1999).



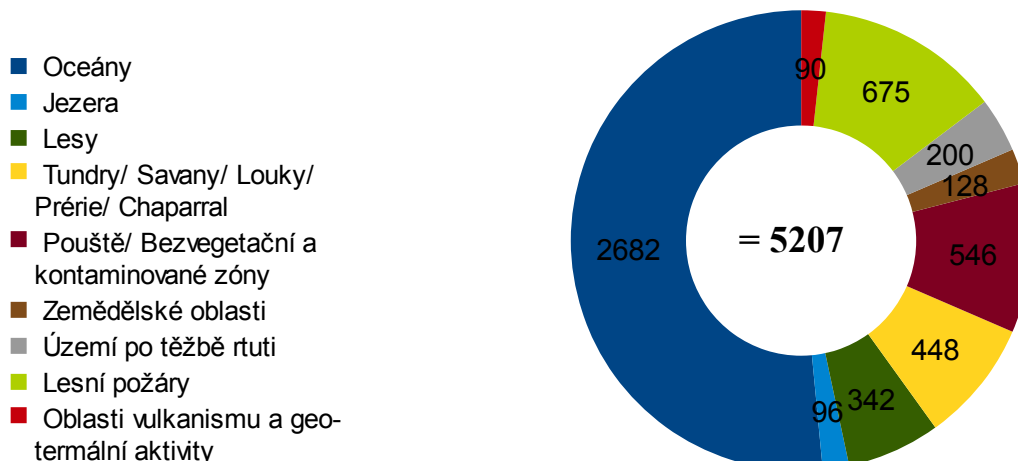
Obr. 5: Koncentrace Hg^0 (indikující ložiska rtuti) v atmosféře (2005), model GLEMOS (msceast.org).

5.1 Ložiska rtuti

Oblasti významných ložisek rtuti (minimální kovnatost 0,1 %) se nacházejí v Číně, Itálii, Mexiku, Filipínách, Peru, Španělsku, USA, bývalé Jugoslávii a na území bývalého Sovětského svazu. Světově nejvýznamnější akumulace byly nalezeny ve středozezemním pásu, a to konkrétně ve španělském Almandénu, italské Monte Animata a slovinské oblasti Idria. Dalším ložiskovým typem jsou sedimentární horniny, zejména břidlice a horniny obsahující organický materiál. Obecným předpokladem výskytu Hg v podloží je její povrchová koncentrace vyšší než $0,1 \mu\text{g g}^{-1}$. Průměrná koncentrace Hg ve svrchní kůře je totiž $0,06 \mu\text{g g}^{-1}$ a ve vyvřelých horninách $0,08 \mu\text{g g}^{-1}$ (Gustin a kol., 2000).

5.2 Emise rtuti z přírodních prostředí

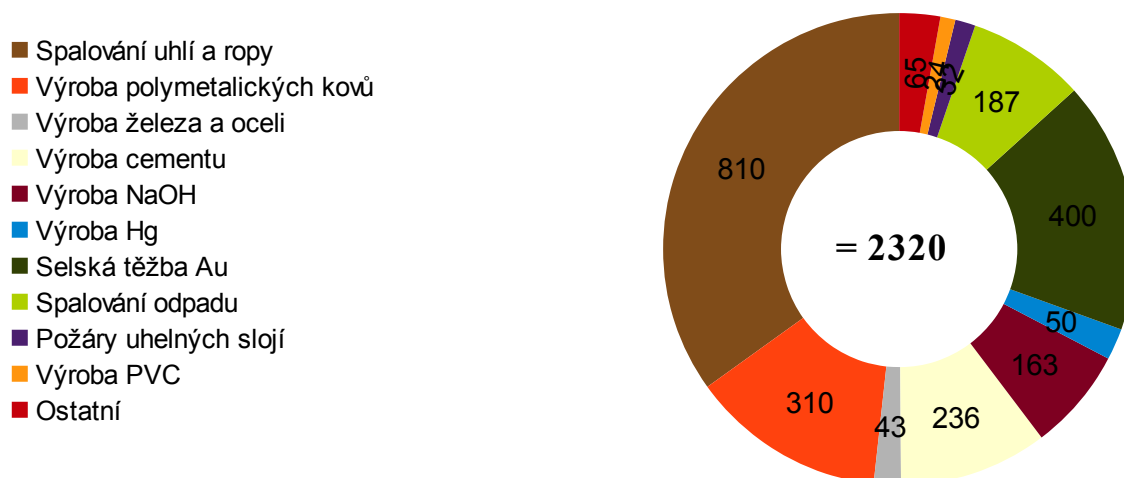
Přírodní emise rtuti jsou rozděleny na primární a reemitované, ale interpretovány jsou jako celek. Primárními zdroji rozumíme rtuť emitovanou sopkami, geotermální aktivitou a povrchovou částí zemské kůry. Za reemitovanou je považována rtuť dříve deponovaná na povrchu rostlin, vodních ploch a půd. To se děje díky změnám využití půdy, meteorologických podmínek, lesním požárům, a také prostřednictvím výměny rtuti mezi vodními a půdními prostředími. Množství rtuti emitované sopkami je vyjádřeno poměrem Hg/SO₂. Explosivní vulkanismus má hodnoty 10^{-4} , pasivní plynné sopky 10^{-4} - 10^{-6} a sopečné exploze s velkým množstvím prachu 10^{-6} - 10^{-7} . Toky rtuti ve formě Hg-S měřené v kalderách sopek mají hodnoty od 0,9 do 19 g za den. V průměru ročně sopky emitují přibližně 90 t Hg, což jsou 2% z odhadovaných přírodních emisí. Evaze rtuti z povrchu jezer je obecně vyšší (max. $2,39 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$), než z otevřených mořských vod ($1,16 - 2,50 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$). Nejvyšší hodnoty evaze mají vody příbřežní ($1,83 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) a vody Středozezemního moře ($1,96 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) (Pirrone a kol., 2010). Vodní plochy pokrývají 70% povrchu Země a průměrná hodnota evaze je přibližně $7,2 \mu\text{g m}^{-2} \text{ měsíc}^{-1}$. Proto se z nich v přírodě uvolňuje největší množství rtuti (2778 t ročně, z toho 2682 t oceány, 96 t jezera) (Mason, 2009). Emise rtuti z půdy jsou ovlivněny zejména jejím využitím, historickou depozicí, meteorologickými podmínkami a vegetačním pokryvem. Toky rtuti v půdách nad nealterovaným podložím jsou v rozmezí $3,7 - 9,3 \text{ ng m}^{-1} \text{ h}^{-1}$, nad alterovaným podložím průměrně $15,5 \pm 24,2 \text{ ng m}^{-1} \text{ h}^{-1}$ (Pirrone a kol., 2010). Globální emise rtuti z půd jsou 1464 t ročně. Po připočítání 200 t rtuti z vytěžených ložisek a 90 t rtuti geotermální a sopečnou činností je to 1754 tun rtuti. Průměrná hodnota emisí rtuti z půdy je $12,6 \mu\text{g m}^{-2} \text{ měsíc}^{-1}$. (Mason, 2009) Poslední položkou přírodních emisí jsou lesní požáry, podílející se reemisí až 675 t Hg (podíl 13%). Největší podíl na emisích rtuti v rámci Země má rovníková Asie (28 %), boreální Asie (15 %) a Jižní Amerika ležící na jižní polokouli (14 %). Výsledné odhady přírodních emisí rtuti odpovídají 5207 tunám, což je 69 % veškeré rtuti v jejím globálním cyklu (Pirrone a kol., 2010) (Obr. 6).



Obr. 6: Globální emise rtuti z přírodních zdrojů [tun za rok] (Pirrone a kol., 2010).

6. ANTROPOGENNÍ EMISE RTUTI

Při stanovování množství emisí rtuti z antropogenní činnosti se vychází z emisního faktoru (= množství rtuti uvolněné do atmosféry při výrobě určité hmotnosti produktu) (Tab. 2). Emisní faktor je stanoven z následujících tří parametrů: hmotnost zpracovávaného materiálu, obsah rtuti v materiálu a technologie použita ke snižování emisí. Nejvýznamnější roli při snižování emisí má technologie výrobního procesu a efektivita systému čištění spalin, kde hraje důležitou roli instalace nejlepších dostupných technologií, mezi které patří elektrostatické odlučovače (ESP), textilní filtry (FF) a odsiřovací zařízení (FGD), které mohou redukovat až 95 % emisí rtuti. Výsledné stanovení antropogenních emisí rtuti (AGe) odpovídá 2320 t, což je 31 % veškeré rtuti v jejím globálním cyklu (Pirrone a kol., 2010) (Obr. 7).

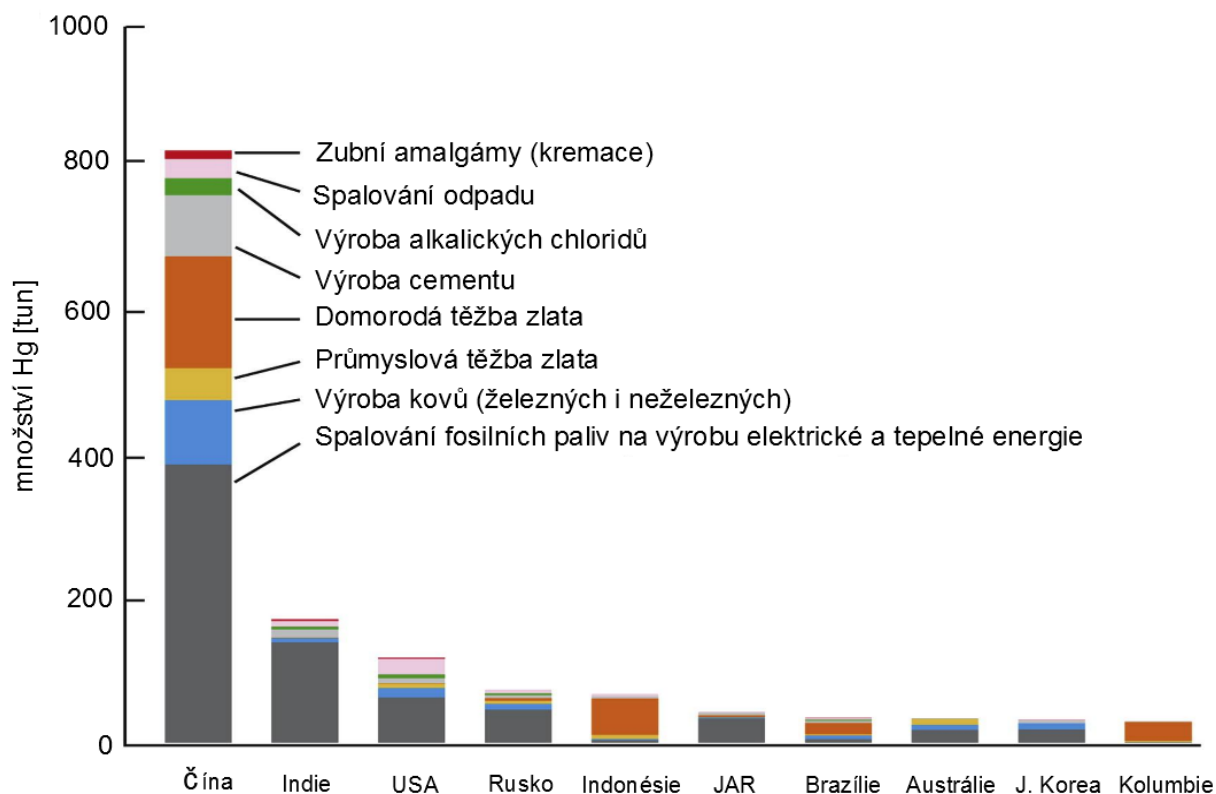


Obr. 7: Globální emise rtuti z antropogenních zdrojů [tun za rok] (Pirrone a kol., 2010).

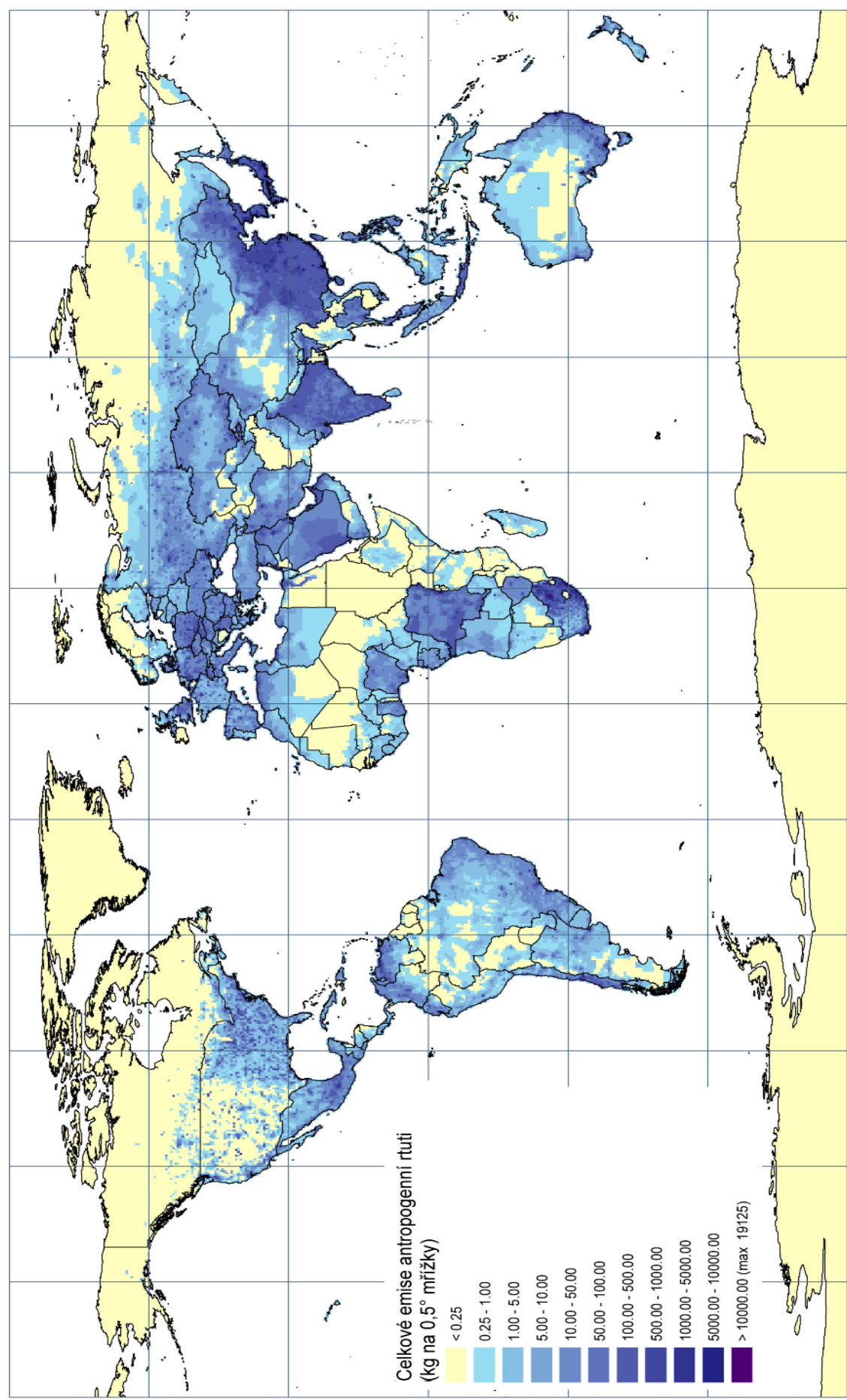
Tabulka 2: Emisní faktory rtuti použité pro výpočet emisí rtuti (Pirrone a kol., 2010; Pacyna a kol., 2010).

Zdroj	Emisní faktor	Jednotka
Spalování uhlí v elektrárnách	0,04 – 0,3	g t ⁻¹ uhlí
Spalování uhlí v domácích a průmyslových kotlích	0,1 – 0,5	g t ⁻¹ uhlí
Spalování ropy	0,058	g t ⁻¹ ropy
Spalování biopaliv	0,02	g t ⁻¹ paliva
Tavení Cu rud	5,0 – 6,0	g t ⁻¹ Cu
Tavení Pb rud	3,0	g t ⁻¹ Pb
Tavení Zn rud	7,5 – 8,0	g t ⁻¹ Zn
Výroba cementu	0,065 – 0,1	g t ⁻¹ cementu
Výroba kovů	0,04	g t ⁻¹ oceli
Spalování komunálního odpadu	1,0	g t ⁻¹ odpadu
Spalování kalů	5,0	g t ⁻¹ kalu
Primární výroba rtuti	0,2	kg t ⁻¹ vytěžené rudy
Výroba zlata	0,5	g t ⁻¹ vytěženého zlata
Výroba NaOH		2,5 g t ⁻¹ NaOH

Antropogenní emise rtuti jsou posuzovány také z geografického hlediska. Dvě třetiny globálních emisí pocházejí z Asie v čele s Čínou, která je největším znečišťovatelem rtuti na světě (nejvíce emisí pochází ze 2 000 uhelných elektráren spalujících nekvalitní uhlí spolu s odpadem, a z výroby kovů včetně zlata). Podíl tří států s největšími emisemi rtuti (Čína, USA, Indie) (Obr. 8) byl v roce 2005 odhadnut na 60 % celkových antropogenních emisí (1115 z 1930 tun), na čemž se Čína podílí dvěma třetinami (40 % AGe) (Pacyna a kol., 2010).



Obr. 8: Deset států s největším podílem emisí rtuti v roce 2005 [v tunách] (Pacyna a kol., 2005).



Obr. 9: Prostorové rozdělení globálních antropogenních emisí rtuti v roce 2000 (Pacyna, Wilson, Steenhuisen, 2005).

6.1 Spalování fosilních paliv

Největší podíl na antropogenních emisích má stacionární spalování fosilních paliv k výrobě energie (35 % AGe) a odhaduje se, že je těmito procesy emitováno 810 tun rtuti ročně. Tato hodnota byla stanovena na základě emisního faktoru $0,01 - 1,5 \text{ g t}^{-1}$ a množství uhlí spáleného v elektrárnách (6,118 miliard tun v roce 2006). Výpočet emisí rtuti ze spalování uhlí je obtížný, protože uhlí ze světových ložisek obsahuje různé koncentrace rtuti. Na jednom ložisku se koncentrace rtuti může lišit až o jeden řád. Koncentrace jsou o něco nižší v málo prouhelněném uhlí (lignit) oproti uhlí hnědému a černému. Avšak nižší výhřevnost lignitu, ve srovnání s hnědým a černým uhlí, vede ke spotřebě jeho většího množství na výrobu 1 MW energie a emise jsou tak srovnatelné. Světová spotřeba uhlí v roce 2006 byla 6,118 milionů tun (42 % z celkové spotřeby uhlí). Emise rtuti ze spalování ropy za účelem výroby elektrické energie jsou ve srovnání s emisemi ze spalování uhlí zanedbatelné, navíc podíl energie vyráběné tímto způsobem je významný pouze v USA, Japonsku, Rusku, Číně a Německu. Koncentrace rtuti v ropě jsou v rozmezí $0,007 - 30 \text{ g t}^{-1}$ (Pirrone a kol., 2010).

6.1.1 Spalování uhlí

Uhlí je před spalováním z ekonomických (odstranění nehořlavých komponent - snížení nákladů na údržbu elektráren, zvýšení výhřevnosti uhlí) a ekologických (snížení emisí síry a kovů) důvodů čištěno systémem zahrnujícím hydrocyklony, cyklony a flotační bazény. Přesto v uhlí zůstává 50 – 60 % Hg, která je v něm vázána na pyrit a sulfidy. Rtuť se při spalování uhlí uvolňuje ve třech formách: partikulární (Hg_p), plynné elementární (Hg^0) a reaktivní plynné (Hg^{2+}), která je vázána ve formě HgO , HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{OH})_2$ (Zysk a kol., 2011). Rtuť se začíná uvolňovat při teplotě 200°C , a to bez ohledu na to, jakým způsobem je v uhlí vázána. Při teplotách $350 - 400^\circ\text{C}$ se v kouřovodech za přítomnosti Cl, S, Ca se Hg^0 oxiduje do formy Hg^{2+} a/nebo reaguje s prachovými částicemi a deponuje se jako Hg_p . Při teplotách nad $600 - 700^\circ\text{C}$ je jedinou stabilní formou Hg^0 . Vysoký stupeň oxidace rtuti vázané na prachové částice (60 % emisí rtuti) umožňuje rozpustnost ve vodě (na rozdíl od HgO , a HgCl_2) a čištění v desulfurizačních jednotkách (FGD). Rtuť v partikulární formě je odstraňována textilními filtry (FF) a elektrostatickými odlučovači (ESP). Systémy se selektivní katalytickou redukcí (SCR) oxidy dusíku jsou využívány pouze pro černá uhlí (Mukherjee a kol, 2008). Průměrná koncentrace rtuti v odpadních plynech při použití FGD je $0,28 \text{ mg kg}^{-1}$ popílku v Nizozemí, $0,06 - 0,92 \text{ mg kg}^{-1}$ v USA. Emise rtuti stanoveny v nizozemských elektrárnách jsou rozděleny takto: ~ 25 % je emitováno do atmosféry, ~ 50 % je zachyceno v popílku, ~ 25 % je zachyceno FGD (~ 2/3 jsou vázány do sádrovce, ~ 1/3 v kalu) (Mukherjee a kol., 2004). V 90. letech 20. století bylo v zemích EU spotřebováno asi 56 Mt uhlí a bylo zachyceno 10,2 t Hg v popílku a 5,6 t Hg pomocí FGD. Uhlé elektrárny na celém světě vyrobily v roce 2000 přibližně 40 % veškeré elektrické energie. Spotřebovalo se tak 4,6 mld. tun uhlí (893 mil. t lignitu, 905 mil. t hnědého uhlí, zbytek černé uhlí). Největšími producenty uhlí je Čína, USA, Indie, Austrálie a JAR. Největší ložiska uhlí se nachází v USA, Rusku a Číně. V zemích EU (s výjimkou Velké Británie, Německa a Španělska) se mezi lety 1997 a 2002 významně snížila těžba černého uhlí (o 69 %). V roce 1980 byla světová spotřeba uhlí 2780 milionů tun, v současnosti je to necelých 5 miliard tun. Nejvíce uhlí spotřebovala v roce 2004

Asie (bez Číny) (2610 Mt) > Čína (1700 Mt) > Severní Amerika (1050 Mt) > ostatní (540 Mt) > Evropa (400 Mt) (Mukherjee a kol., 2008).

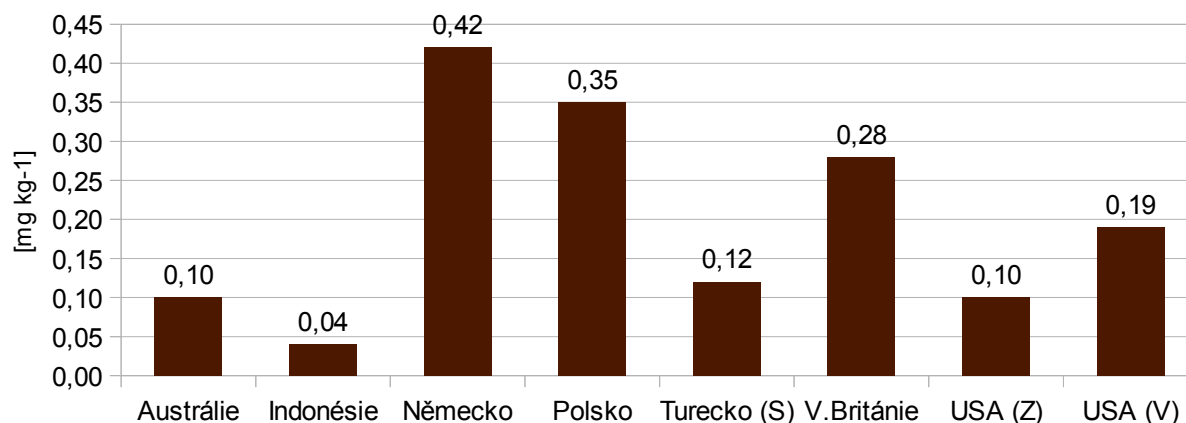
6.1.1.1 Koncentrace a geochemické chování rtuti v uhlí

Celková koncentrace rtuti obsažená v uhlí závisí na jeho hustotě, přítomnosti síry a analytické metodě, kterou je stanovována. Uhlí s vysokou hustotou ($2,0 - 2,2 \text{ g cm}^{-3}$) mají obecně vyšší koncentrace rtuti než uhlí s nižší hustotou ($1,4 - 1,7 \text{ g cm}^{-3}$). Například korejské antracity obsahují $434,5 \pm 2,1 \text{ mg kg}^{-1}$ rtuti, zatímco Australská hnědá uhlí $15,6 \pm 2,8 \text{ mg kg}^{-1}$ (Mukherjee a kol., 2008). Současný výpočet klarkové koncentrace rtuti v uhlí je založen na 190 vzorcích z celého světa, které byly podrobeny 70 000 analýzám. Černé i hnědé uhlí vykazují podobné koncentrace rtuti ($0,1 \pm 0,01 \text{ mg kg}^{-1}$), ale při přepočtu na obsah rtuti v prchavé hořlavině obsahuje černé uhlí rtuti více ($0,87 \pm 0,08 \text{ mg kg}^{-1}$ proti $0,62 \pm 0,06 \text{ mg kg}^{-1}$) medián světových průměrů 0,02 a 1,0 mg kg^{-1} (Yudovich a Ketris, 2005). Koncentrace rtuti ve vybraných uhlích jsou znázorněny na Obr. 10.

Rtut' se v uhlí vyskytuje buď v partikulární formě nebo ve vazbě sulfidické či organické. Do pyritu obsaženého v uhlí se rtut' dostává různými mechanismy: 1) mikroinkluzemi cinabaritu, 2) hydrotermální izomorfii $\text{Fe} \rightarrow \text{Hg}$, 3) za teplot vyšších než 200°C může pyrit díky svým elektrochemickým a sorpčním vlastnostem vázat rtut' ze svého okolí (plynů i roztoků) do své struktury. Epigenetické obohacení nízkoteplotními hydrotermálními roztoky je nejvýznamnějším typem přínosu rtuti do uhlí. Cinabarit se vyskytuje v tenkých vrstvách na dně uhelných slojí a čoček. Dalšími minerály obsahujícími Hg přítomnými v uhlí jsou sfalerit (ZnS), galenit (PbS) a clausthalit (PbSe). Rtut' se může vyskytovat i v organické formě díky činnosti SRB, její podíl je ale značně variabilní. Yudovich a Ketris (2005) uvádějí, že podíl organické rtuti v uhlí z Illinois a Alabamy dosahuje 100 %, v Montaně 3 % a ve Virginii 47 % (Yudovich a Ketris, 2005).

Tabulka 3: Rozsah koncentrací rtuti v uhlí z různých oblastí (Mukherjee a kol., 2008).

Oblast	min [mg kg^{-1}]	max [mg kg^{-1}]	Oblast	min [mg kg^{-1}]	max [mg kg^{-1}]
Argentina	0,021	0,96	Japonsko	0,045	0,045
Austrálie	0,01	1,0	JAR	0,01	1,0
Brazílie	0,041	0,778	Kolumbie	0,02	0,17
Čína	0,19	0,303	Peru	0,041	0,63
Evropa	0,01	1,5	Rusko	0,02	0,9
Indie	0,11	0,8	USA	0,17	0,17
J. Korea	0,012	0,048	Venezuela	0,03	0,28



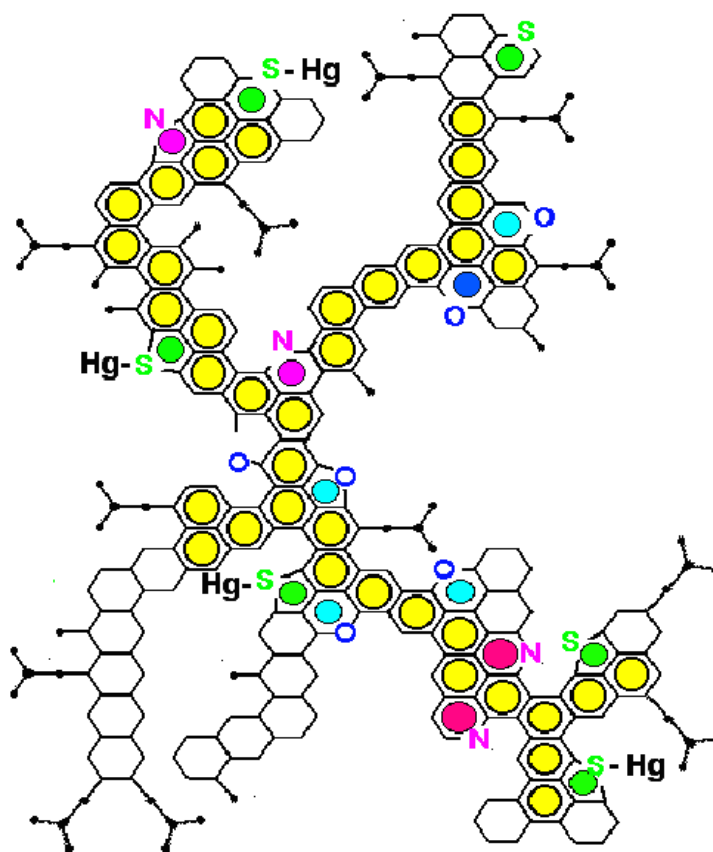
Obr. 10: Klarková koncentrace rtuti v uhlí [mg kg⁻¹] (Yudovich a Ketris, 2005).

6.1.2 Spalování uhlovodíků

V současné době jsou publikovány dvě teorie o původu rtuti v uhlovodících. První zvažuje atmosférický přínos rtuti do prostředí jejich vzniku, jehož hodnota v době vzniku není známa. Byla ale jistě nižší než dnešní hodnota depozice ($10 \mu\text{g m}^{-2}$ za rok). Druhou a pravděpodobnější teorií je, že rtuť má původ v zemské kůře odkud byla uvolněna teplotou a tlakem. Odtud poté migrovala v plynném stavu do ropných pastí, kde se nahromadila spolu s ropou a zemním plynem (EPA, 2001).

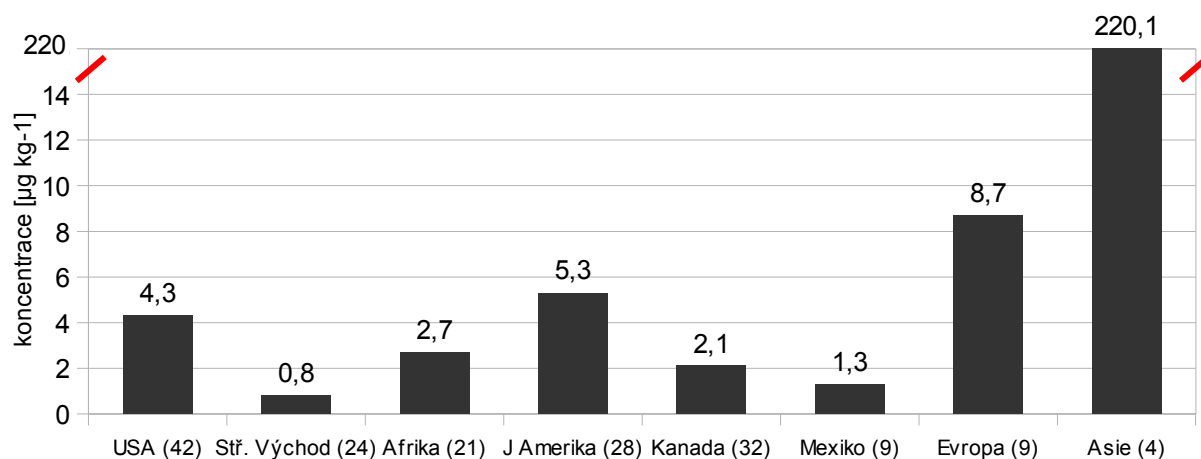
6.1.2.1 Ropa

Studie, které se zabývaly obsahem rtuti v surové ropě před rokem 2000 (Wilhelm, 2001) počítají s rozsahem celkových koncentrací rtuti (THg) v surové ropě mezi 0,1 a 20 000 $\mu\text{g kg}^{-1}$, který je způsoben širokou variabilitou geologických podmínek, ve kterých ropa vznikala. Výpočty průměrných koncentrací byly také ovlivněny nižšími detekčními limity přístrojů, a tak byly v minulosti analyzovány pouze vzorky ropy s vysokými koncentracemi rtuti. V roce 2004 Wilhelm a kol. opakovaně vzorkovali celkem 170 vzájemně oddělených ropných ložisek, ze kterých pochází ropa, která je rafinována ve Spojených státech amerických. Vzorky byly odebírány před vstupem ropy do zpracovatelského procesu, tudíž nejsou dostupné údaje o ztrátě rtuti během jejího transportu a skladování. V ropě bylo zjištěno velké množství specií rtuti. Hlavní složkou je elementární rtuť, stopová dialkyl rtuť ($\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$), volatilní a reaktivní rtuťné sulfidy a také asfaltén rtuti (jako hlavní složka mnohých ropných produktů), který je nevolatilní a velmi málo reaktivní (Obr. 11).



Obr. 11: Asfaltén rtuti (coqa-inc.org).

Studie jsou zaměřovány na ropu, která vstupuje do procesu rafinace ropy, a tak nejsou uvažovány sorpce na kovové nádrže kde je ropa uskladňována a usazeniny rtuti v místě těžby. Průměrná koncentrace ovzorkovaných 170ti polí (Obr. 12, v závorce počet vzorků) byla $7,3 \mu\text{g kg}^{-1}$ (střední hodnota $1,5 \mu\text{g kg}^{-1}$, směrodatná odchylka $46,1 \mu\text{g kg}^{-1}$, rozsah $593 \mu\text{g kg}^{-1}$). Devadesát tři procent vzorků nepřesáhlo koncentraci $10 \mu\text{g kg}^{-1}$, a pouze několik jich přesáhlo hranici $50 \mu\text{g kg}^{-1}$, a to konkrétně ropy z Asie, odkud jsou naměřeny nejvyšší koncentrace rtuti v ropě, jak také dokládají data z Vietnamu ($66,1 \mu\text{g kg}^{-1}$) a Thajska ($593 \mu\text{g kg}^{-1}$). Protože v roce 2004 však představovala ropa dovážená z Asie méně než 1 % ropy zpracovávané ve Spojených státech, a nijak výrazně to neovlivňuje výsledky. Všechna data jsou dobře korelována s jinými nezávislými studiemi o obsahu rtuti v surové ropě na území Severní Ameriky (Morris, 2000). Podle amerického Department of Energy je hmotnost spáleného uhlí ($10^{12} \text{ kg rok}^{-1}$) přibližně stejná jako hmotnost ropy rafinované ve Spojených státech amerických, avšak průměrná koncentrace rtuti v uhlí je $100 \mu\text{g kg}^{-1}$. Z měření průměrné koncentrace veškeré rtuti v surové ropě z roku 2004 tedy vyplývá, že celková hmotnost rtuti v ropě zpracované rafineriemi v USA je asi 3 tuny. Z těchto údajů je zřejmé, že maximální toky rtuti ze zpracování a spalování ropy emitované do prostředí nepřesahují 5 % emisí Hg, které by mohly být uvolňovány spalováním uhlí (Wilhelm a kol., 2007).



Obr. 12: Průměrná koncentrace rtuti v ropě různého původu [$\mu\text{g kg}^{-1}$] (Wilhelm a kol., 2007).

6.1.2.2 Zemní plyn

Výzkum rtuti a jejího odstraňování ze zemního plynu započal v roce 1973, kdy došlo k havárii na Alžírském plynovodu u města Skikda, kde rtuť obsažená v zemním plynu vytvořila amalgám s hliníkovým potrubím a došlo k porušení jeho pevnosti (Markovs, 2010). Zemní plyn, který používáme, je složen hlavně z metanu (> 90%), zbytek tvoří propan, butan, oxid uhličitý a sirovodík. Rtuť se v zemním plynu vyskytuje v plynném stavu. Podle odhadů EPA prováděných v letech 1994 – 1995 se v USA vyprodukovalo spalováním zemního plynu za účelem vytápění méně než 1 tuna rtuti za rok což je diametrálně odlišné množství od produkce rtuti spalováním uhlí ve stejném roce (47 t) (EPA, 2001). Zemní plyn je zpravidla čištěn od sloučenin rtuti na koncentraci nižší než $0,01 \mu\text{g m}^{-3}$, což je však také detekční limit atomové spektroskopie, kterou je kvalita kontrolována (Markovs, 2010). V zařízeních odstraňujících rtuť z plynu se používají pelety o průměru 4 mm, obsahující aktivní uhlík impregnovaný sírou. Pokud přes pelety prochází plyn obsahující Hg, vzniká sulfid, který je následně absorbován do pórů aktivního uhlíku (Calgoncarbon.com).

Tabulka 4: Obsah rtuti v surovém zemním plynu (calgoncarbon.com).

Oblast	Hg [$\mu\text{g m}^{-3}$]	Oblast	Hg [$\mu\text{g m}^{-3}$]
Alžírsko	50 - 80	Groningen (Nizozemí)	180
Sumatra (Indonésie)	200 - 300	Severní Německo	15 - 450
Východní Evropa	1000 – 2000	Jižní Německo	0,1 – 0,3
Dálný východ	0,02 – 193	Jižní Amerika	69 – 119
Střední východ	1 – 9	Severní Amerika	0,005 – 40

6.2 Metalurgie barevných kovů a železa

Při zpracování rud mědi, zinku, olova a zlata se uvolňuje množství rtuti, která je obsažena v minerálních asociacích rud těchto kovů. Klíčovými parametry pro uvolnění rtuti do atmosféry jsou teploty během výrobního procesu (v pecích, kotlích a pražírnicích). Množství emisí se odhaduje na 340 tun rtuti ročně (podíl 13% globálních (GAe), podíly Číny je 60 % (203 t) (Pirrone a kol., 2010). Emise rtuti z výroby železa a oceli měřené mezi lety 1990 - 2000 jsou stanoveny na 43 tun za rok (2 % GAe) (Pacyna a kol., 2006).

6.3 Cementárny

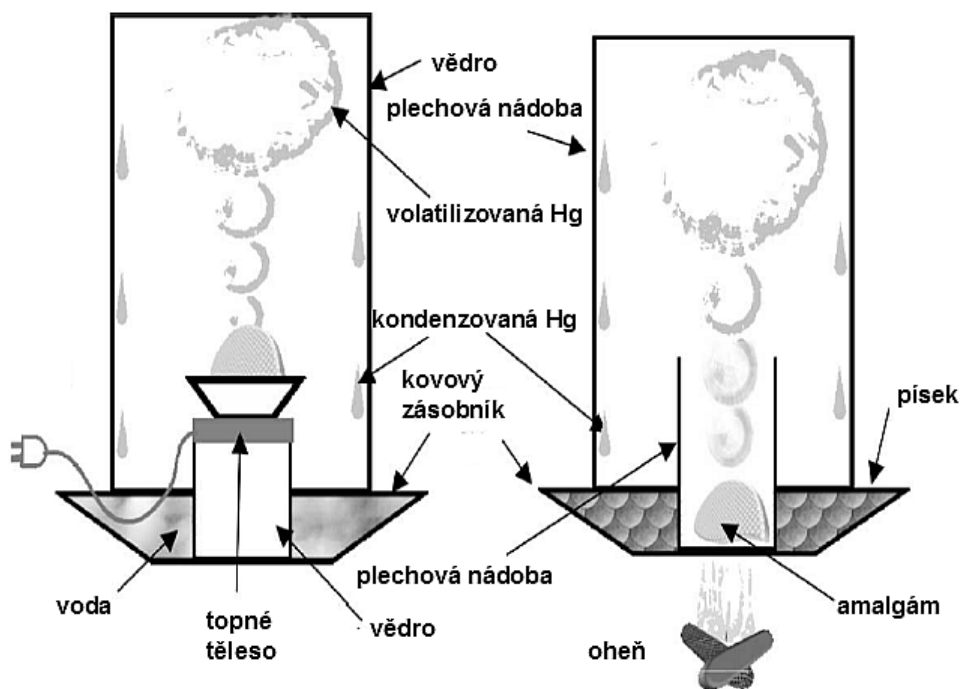
Množství emisí rtuti uvolněné zejména spalováním uhlí v cementárnách je stanovováno na základě emisního faktoru 0,1 g rtuti na 1 tunu vyrobeného cementu. Roční produkce cementu v roce 2005 byla 2,315 Mt, což indikuje 236 tun rtuti emitované do atmosféry (10 % GAe) (Pirrone, 2010).

6.4 Výroba alkalických chloridů

Množství rtuti uvolněné při výrobě alkalických chloridů je významně závislé na výrobních technologiích. Emisní faktor při výrobě chlóru je 0,2 - 3,0 g t⁻¹, při výrobě hydroxidu sodného 0,069 - 0,35 kg t⁻¹ (v Indii je to až 25x více). Emise rtuti z tohoto průmyslového odvětví jsou odhadovány na 163 tun uvolněných tun za rok (7 % GAe) (Pirrone a kol., 2010).

6.5 Domorodá těžba zlata

Poměrně velký podíl na celkových antropogenních emisích vykazuje i tzv. domorodá těžba zlata, která probíhá ve více než 70 zemích světa. Ročně je uvolněno okolo 350 tun rtuti zahříváním amalgámu a 50 tun se dostane do prostředí v odpadech po těžbě (17 % GAe) (Pirrone a kol., 2010). Domorodou těžbou, v angličtině zvanou „artisanal mining“ (ASM), rozumíme proces získávání zlata pomocí amalgamace rtutí obyvateli chudých států zejména v Asii, Africe a Jižní Americe (Fraser, 2009). Z celosvětové domorodé těžby by mohlo každoročně pocházet 20 - 30 % světové produkce zlata (= 400 - 800 tun). Jelikož na výrobu gramu zlata je spotřeba rtuti mezi 1 a 2 g, mohlo by se do biosféry každoročně uvolňovat až 1 000 tun rtuti (Swain, 2007). Například peruánská vláda odhaduje, že jen na území Peru se takto živí okolo sta tisíc lidí (což je více než horníků v peruánských dolech, které jsou základem peruánské ekonomiky). Tito domorodí těžaři však nejsou informováni o tom, že rtuť ohrožuje jak jejich vlastní životy, tak i okolní životní prostředí. Zatímco průměrná měsíční mzda v Peru je 180 \$, ilegální těžbou lze získat až 100 \$ denně. Zlatinky byly a stále jsou vyplavovány z horských poloh And a v podhůří se usazují v jemných sedimentech břehů meandrujících řek. Dělníci tento sediment přepravují hadicemi nebo nádobami dále od břehů, kde ho sítují, dokud nedostanou jen několik kilogramů nejjemnějšího písku. Ten následně smíchají s Hg a vytvoří tak kapalný amalgám (směs Hg: Au = 2:1), který obvykle sešlapávají bosýma nohama, aby se dokonale promíchal. Amalgám následně různými způsoby zahřívají (Obr. 13), aby dosáhli odpaření rtuti (za teplot okolo 300°C) a získali tak co nejčistší zlato, které následně prodají na nejbližším možném místě a zbylý písek s obsahem rtuti deponují zpět v říčním korytě. Překupníci v obchodech následně dočišťují zlato opětovným zahříváním, čímž dochází k dalším únikům rtuti.



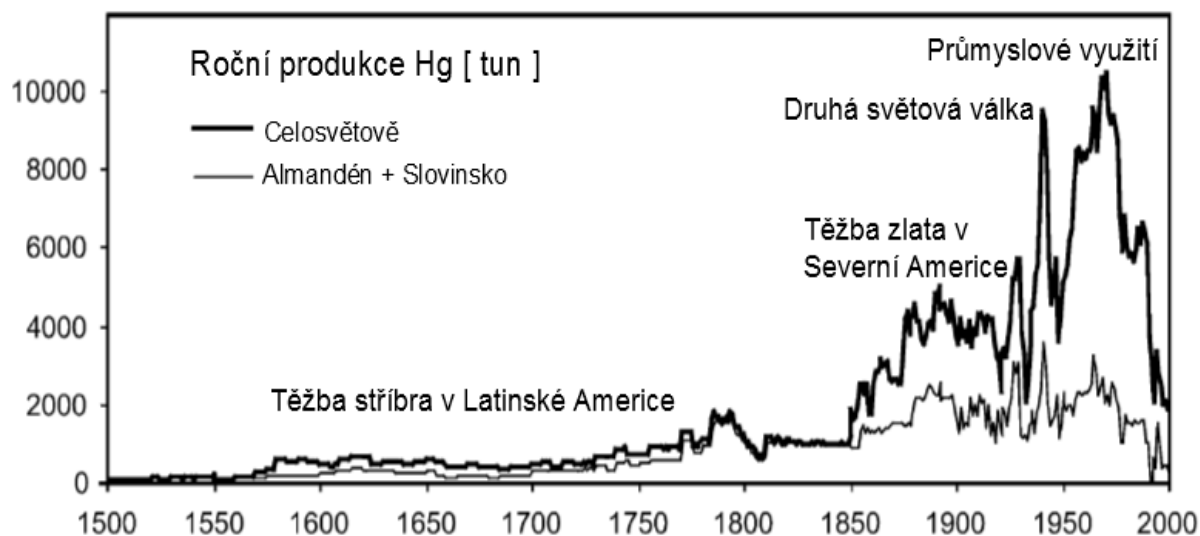
Obr. 13: Dvouvědrová kolona (vlevo) a plechová kolona (vpravo) (Hinton a kol., 2003).

Podle vládních údajů pracuje v segmentu ilegální těžby jen v jihovýchodním Peru více než 30 000 dělníků a konkrétně v okolí sedmdesátitisícového města Madre de Dios, dělníci ročně vyprodukují 16 tun zlata, což by odpovídalo 32 tunám rtuti. Reálné hodnoty ale budou pravděpodobně nižší, protože někteří dělníci rtuť recyklují (až 80 %) z důvodu šetření finančních prostředků (Fraser, 2009). Za největšího spotřebitele rtuti pro domorodou těžbu je považována Čína (200 - 250 t ročně), následuje Indonésie (100 - 150 tun ročně) a státy Brazílie, Kolumbie, Peru, Filipíny, Venezuela a Zimbabwe spotřebují každá mezi 10 a 30 tunami rtuti za rok (Swain a kol., 2007).

6.6 Výroba rtuti

Určité emise jsou produkovány i při výrobě čisté rtuti, jejíž produkce výrazně stoupla ve dvacátém století (Obr. 14). Data jsou pravděpodobně podhodnocena, protože některé státy zkreslují údaje o těžbě a produkci rtuti. V roce 2000 bylo na světě vyrobeno asi 1800 tun rtuti, přičemž bylo emitováno asi 50 tun rtuti (2 % GAe) (Pirrone a kol., 2010). Hlavním průmyslovým způsobem výroby rtuti z její rudy je pražení. Pokud se ruda zahřívá za přístupu vzduchu, začne se nejprve kyslík slučovat se sírou za vzniku oxidu siřičitého, a po překročení teploty varu rtuti se rtuť vypařuje a následně je zkapalněna kondenzačním systémem. Nejpoužívanější peci pro výrobu rtuti v Evropě je tzv. Čermákova-Špírkova stříšková pec, která zpracovává kusy rudy, které jsou míseny s uhlím nebo koksem a jsou umístěny do horní části pece, kde jsou zahřáty hořícím palivem ze spodní části pece na teplotu přes 300°C. Horké plyny prochází vzhůru přes klesající rudu a uvolňují rtuť. Teplo uvolněné touto oxidačně-redukční reakcí dále zvyšuje teplotu v peci až na 700°C v její nejsvrchnější části, kde je využito k vysušení čerstvé vsádky. V USA se více používají pece rotační a vícekomorové. Jejich

výhodou oproti pecím evropským je vyšší kapacita a možnost nepřetržitého provozu. Mechanické plnění a vypouštění snižuje působení par rtuti, prachu, oxidu siřičitého na okolí pece, a také snižuje provozní náklady. Rtuť také může být vyplavována z koncentrátů rud ve směsi s NaOH a s Na₂S a následně je extrahována buď elektrolyzou nebo srážením s hliníkem. Loužení je ovšem dražší než pražení a není tak efektivní (zejména pro rudy s nerovnoměrnou koncentrací rtuti) (Britannica, 2012). Rtuť je na konci výrobního procesu destilací čištěna od příměsí na konečnou čistotu 99,9 %. Následně se prodává v ocelových lahvích (angl. „flask“) o objemu 2,5 L (hmotnosti 34,5 kg) (prof. J. Calvert, mysite.du.edu).



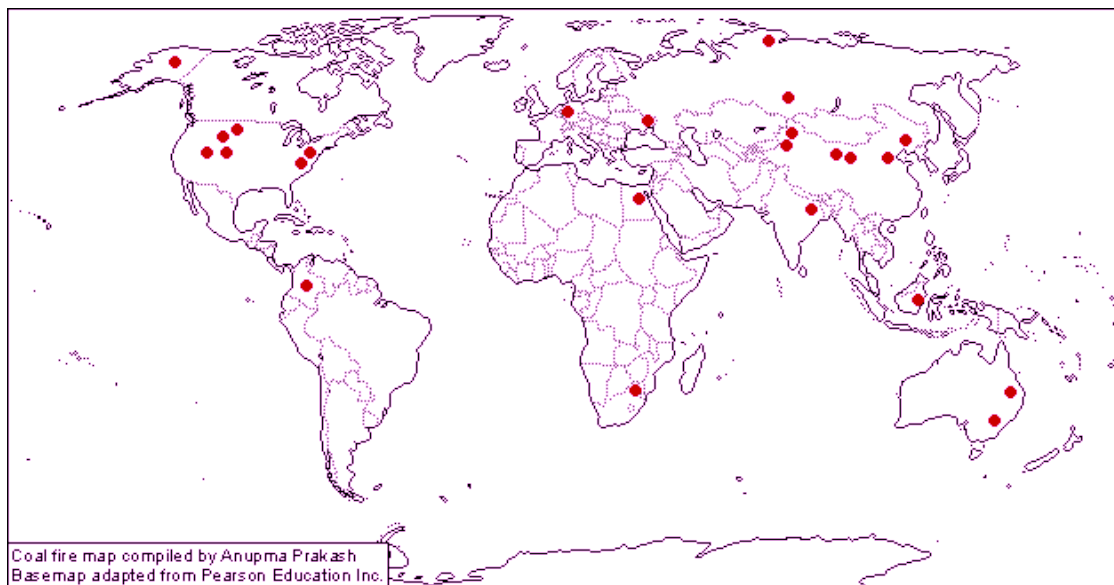
Obr. 14: Primární světová produkce rtuti (Hylander a Meili, 2003).

6.7 Spalování odpadu

Emise rtuti ze spalování odpadu jsou ovlivněny hlavně spotřebou a recyklací výrobků v konkrétním regionu. Množství rtuti v pevném odpadu je závislé na jejím obsahu ve výrobcích, jejich životnosti a způsobu jejich likvidace. *Průmyslové odpady*: nejvíce průmyslových odpadů s obsahem rtuti pochází z chemických továren na výrobu Cl a NaOH (10 - 17 g rtuti na jednu tunu vyrobeného chloru). *Komunální odpady*: spotřebitelské výrobky (baterie, měřiče, zářivky). Pro odpad z roku 2003 z evropských zemí bylo odhadnuto celkové množství 240 tun rtuti, ale nebylo stanoveno, kolik rtuti se uvolnilo. *Medicínské odpady*: v mnoha zemích nebyly zkoumány, ale emise z jejich spalování jsou ilustrovány na příkladu USA, kde je v provozu 5 000 spaloven medicínského odpadu a většina z nich uvolňuje až padesátinásobně více rtuti, než spalovny komunálního odpadu. Struska ze spalovacího procesu obsahuje koncentrace 0,02 - 7,75 mg kg⁻¹ a je využívána ke stavbám silnic, protihlukových bariér a jako přísada do betonu. Spalování veškerého odpadu emituje ročně přibližně 187 tun rtuti (8 % GAe) (Pirrone a kol., 2010).

6.8 Požáry uhelných slojí

Požáry uhelných slojí se rozšířily jako důsledek těžby uhlí v době průmyslové revoluce. I dnes jsou na světě aktivní desítky tisíc požárů uvolňujících z uhlí rtuť do atmosféry (Obr. 15). V USA se předpokládá více než 140 požárů, v Číně 200 a v Indonésii více než 10 000 malých požárů uhelných slojí a rašelinišť. Ročně takto nekontrolovaně shoří přibližně 200 milionů tun uhlí (112,5 mil. tun v Číně, 87,5 milionů tun ve zbytku světa), což po vynásobení průměrným obsahem rtuti v uhlí ($0,16 \text{ g t}^{-1}$) vykazuje 32 tun rtuti uvolněné každý rok (1 % GAe) (Pirrone a kol., 2010).



Obr. 15: Rozložení známých požárů uhelných slojí ve světě (www2.gi.alaska.edu).

6.9 Výroba vinylchloridu

Vinylchlorid (CH_2CHCl) se používá zejména k výrobě jeho polymeru - polyvinylchloridu (PVC). Při výrobě PVC lze použít dvou technologií, přičemž jedna z nich využívá rtuť: při výrobě z acetylenu (C_2H_2) se používá chlorid rtuťnatý vázaný v uhlíkových peletách jako katalyzátor reakce. Světová produkce vinylchloridu byla v roce 2007 přibližně 34 000 tun, z čehož bylo za pomoci rtuti vyrobeno téměř 12 000 tun (34 %), a přitom bylo do atmosféry uvolněno asi 24 tun rtuti (1 % GAe). Na výrobu 1 tuny PVC se průměrně spotřebuje 0,12 - 0,20 kg rtuti. Z čehož se v podobě emisí uvolní asi 0,01 kg rtuti (Pirrone a kol., 2010).

7. ZÁVĚR

Rtuť se v geochemickém cyklu Země vyskytovala vždy, ale v 18. století, kdy začala průmyslová revoluce, lidská činnost významně zvýšila množství rtuti v globálním geochemickém cyklu. Protože rtuť je toxický kov, je nutné mít o něm co nejvíce informací, aby bylo možné předcházet biologickým rizikům. Nadměrné zatížení rtutí přináší jak rizika pro přírodní prostředí, tak i zdravotní rizika pro obyvatelstvo oblastí postižených znečištěním. Zejména v podmínkách, kde se vyskytují sulfát-redukující bakterie je rtuť methylována do její organické formy, které se akumuluje v biotě. Prostřednictvím potravního řetězce mořských živočichů se rtuť může dostávat až do lidského organismu. Ve vyspělých zemích světa se daří snižovat množství všech toxických kovů z průmyslových odvětví díky jejich dlouhodobému studiu, vývoji technologií a materiálů substituujících rtuť ve spotřebních zařízeních, a vývoji co nejúčinnějších technologií pro zachyt průmyslových emisí rtuti. V současné době se odhaduje, že je globálním cyklu obsaženo 7 527 tun rtuti (3 - 5 krát více než před průmyslovou revolucí), z toho je přibližně 69 % rtuti uvolňováno přirozenými procesy a 31 % emitováno průmyslovou činností. Velké množství rtuti je uvolňováno v důsledku další lidské činnosti (zemědělství, lesnictví, těžba), která následně také mění přirozené toky rtuti. Nejvíce antropogenních emisí je produkováno spalováním fosilních paliv, zejména uhlí (60 %). V Evropě a Spojených státech amerických jsou emise dlouhodobě snižovány, zatímco v Asii (která produkuje 50 % antropogenních emisí rtuti) se množství emisí rtuti naopak zvyšuje. Rtuť, která se dostane do atmosféry zůstane v koloběhu přibližně 3 000 let, než je navázána zpět do zemské kůry. Mimo oblasti, které jsou rtutí přirozeně obohaceny (oblasti hydrotermální a tektonické aktivity) se rtuť deponuje z atmosféry a je vázána v půdách a sedimentech. Díky redukčním procesům může být rtuť následně znovu emitována do atmosféry.

8. POUŽITÁ LITERATURA

AMAP/UNEP, 2008. Technical background report to the global atmospheric.

<http://www.pca.state.mn.us/publications/hg-substance.pdf>

Axelrad D. A., Bellinger D.C., Ryan L.M., Woodroof T.J., 2007. Dose–response relationship of prenatal mercury exposure and IQ: An integrative analysis of epidemiologic data. *Environ. Health Persp.*, 115(4): 609-615.

Bakir F., Clarkson T.W., Damluji S.F., Amin-Zaki L., Murtadha M., Khalidi A., Al-Rawi N.Y., Tikriti S., Dhahir H.I., Clarkson T.W., Smith J.C., Doherty R.A., 1973. Methylmercury poisoning in Iraq. *Sci., New Series*, 181(4096): 230-241.

Calgon Carbon Corporation, 2004. Mercury removal from gas streams.

<http://www.calgoncarbon.com/documents/MercuryRemovalfromGasStreams.pdf>.

Clarkson T.W., Strain J.J., 2003. Nutritional factors may modify the toxic action of methyl mercury in fish-eating populations. *J. Nutrition*, 133(15): 1539S-1543S.

EPA, 2001. Mercury in petroleum and natural gas: Estimation of emissions from production, processing, and combustion. 69 str.

Fitzgerald W.F., Engstrom D.R., Mason R.P., Nater E.A., 1998. The case for atmospheric mercury contamination in remote areas. *Environ. Sci. Technol.*, 32(1): 1–7.

Fraser B., 2009. Peruvian gold rush threatens health and the environment. *Environ. Sci. Technol.* 43(19): 7162–7163.

Gochfeld M., 2003. Cases of mercury exposure, bioavailability, and absorption. *Ecotox. Environ. Safe.*, 56: 174–179.

Gustin M.S., Lindberg S.E., Austin K., Coolbaugh M., Vette A., Zhang H., 2000. Assessing the contribution of natural sources to regional atmospheric mercury budgets. *Sci. Total Environ.*, 259: 61-71.

Harada M., Nakanishi J., Yasoda E., Pinheiro M.C.N., Oikawa T., Guimarães G.A., Cardoso B.S., Kizaki T., Ohno H., 2001. Mercury pollution in the Tapajos River basin, Amazon mercury level of head hair and health effects. *Environ. Int.*, 27: 285 – 290.

Hedgecock I.M., Pirrone N., 2001. Mercury and photochemistry in the marine boundary layer- modelling studies suggest the in situ production of reactive gas phase mercury. *Atmos. Environ.*, 35: 3055–3062.

Hinton J.J., Veiga M.M., Veiga A.T.C., 2003. Clean artisanal gold mining: a utopian approach?. *J. Clean. Prod.*, 11: 99-115.

Hutchinson A. R., Atwood D. A., 2003. Mercury pollution and remediation: the chemist's response to a global crisis. *J. Chem. Crystallogr.*, 33(8): 631-645.

Hylander L.D., Meili M., 2003. 500 years of mercury production: global annual inventory by region until 2000 and associated emissions. *Sci. Total. Environ.*, 304: 13–27.

Lin C.H.J., Pehkonen S.O., 1999. The chemistry of atmospheric mercury: a review. *Atmos. Environ.*, 33(13): 2067-2079.

- Malm O., 1998. Gold mining as a source of mercury exposure in the Brazilian Amazon. *Environ. Res.*, 77(2): 73-78.
- Markovs J., Mercury removal from natural gas & liquid streams.
<http://adsorptionsolutions.com/gascondconf.pdf>
- Mason R.P., 2009. Mercury emissions from natural processes and their importance in the global mercury cycle. In: *Mercury Fate and Transport in the Global Atmosphere*, Springer, Boston MA , 173 -191.
- Mihaljevič M., 1999. Mercury. In :Marshall C.P., Fairbridge R.W. (Eds) *Encyclopedia of Geochemistry*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, 387-389.
- Morel F.M.M, Kraepiel A.M.L, Amyot M., 1998. The chemical cycle and bioaccumulation of mercury. *Annu. Rev. Ecol. Syst.*, 29, 543–66.
- Morris R. 2000. New TRI reporting rules on mercury. In: *Proc. of the National Petroleum Refiners Association Meeting*, San Antonio, Texas.
- Mukherjee A.B., Zevenhoven R., Brodersen J., Hylander L.D., Bhattacharya P., 2004. Mercury in waste in the European Union: sources, disposal methods and risks, 42(2): 155-182.
- Mukherjee A.B., Zevenhoven R., Bhattacharya P., Sajwan K.S., Kikuchi R., 2008. Mercury flow via coal and coal utilization by-products: A global perspective. *Conserv. Recycling*, 52, 571–591.
- Pacyna E.G., Pacyna J.M., Steenhuisen F., Wilson S., 2006. Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000. *Atmos. Environ.*, 40, 4048–4063.
- Pacyna E.G., Pacyna J.M., Sundseth K., Munthe J., Kindbom K., Wilson S., Steenhuisen S., Maxson P., 2010. Global emission of mercury to the atmosphere from anthropogenic sources in 2005 and projections to 2020. *Atmos. Environ.* 44, 2487–2499.
- Pacyna J., Wilson S., Steenhuisen F., 2005. Spatially distributed inventories of global anthropogenic emissions of mercury to the atmosphere.
<http://www.amap.no/Resources/HgEmissions/HgInventoryMain.html>
- Pirrone N., Cinnirella S., Feng X., Finkelman R. B., Friedli H. R., Leaner J., Mason R, Mukherjee A. B., Stratcher G. B., Streets D. G., Telmer K., 2010. Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources. *Atmos. Chem. Phys.*, 10(13): 5951-5964.
- Selin N.E., Jacob D.J., Yantosca R.M., Strode S., Jaeglé L., Sunderland E.M., 2008. Global 3-D land-ocean atmosphere model for mercury: present-day versus preindustrial cycles and anthropogenic enrichment factors for deposition. *Glob. Biogeochem. Cycles*, 22, 1-13.
- Smith-Downey N.V., Sunderland E.M., Jacob D.J., 2010. Anthropogenic impacts on global storage and emissions of mercury from terrestrial soils: Insights from a new global model, *J. Geophys. Res.*, 115, G03008.
- Stoffers P., Hannington M., Wright I., Herzig P., de Ronde C., 1999. Elemental mercury at submarine hydrothermal vents in the Bay of Plenty, Taupo volcanic zone, New Zealand. *Geology*, 10: 931-934.

- Swain E.B., Jakus P. M., Rice G., Lupi F., Maxson P.A., Pacyna J.M., Penn A., Spiegel S.J., Veiga M.M., 2007. Socioeconomic consequences of mercury use and pollution. *Ambio*, 36(1): 45-61.
- Wilhelm M.S., 2001. Estimate of Mercury Emissions to the Atmosphere from Petroleum. *Environ. Sci. Technol.*, 35(24): 4704–4710.
- Wilhelm M.S., Liang L., Cussen D., Kirchgessner D.A., 2007. Mercury in Crude Oil Processed in the United States. *Environ. Sci. Technol.*, 41(13): 4509-4514.
- Yudovich E. YA., Ketris M.P., 2005. Mercury in coal: a review Part 1. Geochemistry. *Int. J. Coal. Geol.* 62: 107– 134.
- Zysk J., Wyrwa A., Pluta M., 2011. Emissions of mercury from the power sector in Poland, *Atmos. Environ.* 45: 605 – 610.
- http://www2.gi.alaska.edu/~prakash/coalfires/global_distribution.html, 08.04.2012
- http://www.amap.no/Resources/HgEmissions/M_Z05-2000.jpg, 15.04.2012
- http://cs.wikipedia.org/wiki/Hematoencefalick%C3%A1_bari%C3%A9ra, 10.03.2012
- <http://mysite.du.edu/~jcalvert/phys/mercury.htm>, 01.04.2012
- <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/375927/mercury-processing>, 11.03.2012
- http://www.coqa-inc.org/Hg_in_US_Crude_SAT_Feb_2007.pdf, 04.04.2012
- http://www.msceast.org/index.php?option=com_content&view=article&id=19&Itemid=31, 31.3.2012